

〔19〕中华人民共和国专利局

〔11〕公开号 CN 1058546A



## 〔12〕发明专利申请公开说明书

〔21〕申请号 90106564.1

〔51〕Int. Cl.<sup>5</sup>

B01J 23/78

〔43〕公开日 1992年2月12日

〔22〕申请日 90.8.3

〔71〕申请人 中国石油化工总公司

地址 100013 北京市安定门外小关街24号

共同申请人 石油大学

〔72〕发明人 陈廷贵 潘恩芳 周世新

白诚造 周红军 李淑云

张在龙 王彪 刘健

黄显亮

〔74〕专利代理机构 中国石油化工总公司专利代理

服务部

代理人 康小育

B01J 37/00 C01B 3/26

说明书页数: 5

附图页数:

〔54〕发明名称 一种制氢催化剂及制备方法

〔57〕摘要

本发明以具有高强度、耐高温稳定性的陶瓷材料,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体, 外加阳离子作为载体表面的改性剂, 将改性剂和镍的硝酸盐溶液以控制顺序、厚度的共浸渍方式浸渍到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体表面, 使各组份元素处于应起作用的层位。本发明具有优越的抗毒性, 低温还原性突出, 强度高, 活性高。

75

&lt;07&gt;

Best Available Copy

(BJ)第1456号

## 权 利 要 求 书

1、一种制氢催化剂，其特征是由活性组分Ni 9~11%（重量）及改性剂稀土金属1.0~1.4%（重量）碱土金属0.5~0.7%（重）和改性载体， $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成；通过下述步骤制备：

（A）将Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磨成<220目占90%的细粉，混适量的粘结剂，造孔剂，混合量为 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：粘结剂：造孔剂=98份：1~2份：4~8份，混合均匀后，压制成型，然后分段控温焙烧：150℃→300℃→800℃→1200℃→1400℃得到载体（1）。

（B）将载体（1）浸渍于Ni，稀土金属，碱土金属的硝酸盐的混合溶液中，其硝酸盐水溶液的浓度分别为2~4N，1~3N，0.3~0.8N室温下浸渍10~24小时，达平衡后弃去液体在100~120℃下烘干，然后在500~700℃下焙烧，得到固体物（2）。

（C）将固体物（2）浸渍于Ni，稀土金属，碱土金属的硝酸盐混合液中，其浓度分别为8~11.5N，2~3.5N，0.5~1.5N，在室温下浸渍10~24小时，达平衡后弃去液体，在100~120℃下烘干，再在500~700℃下焙烧，得到固体物（3）。

（D）将固体物（3）浸渍于Ni，稀土金属，碱土金属的硝酸盐水溶液中，其浓度分别为8~11.5N，2~3.5N，0.5~1.5N室温浸渍10~24小时，达平衡后弃去液体在100~120℃烘干，在500~700℃焙烧得到催化剂。

2、按照权利要求1所述的催化剂，其特征在于其中所述的改性剂稀土金属可为La，Ce，Nd或它们的混合稀土金属。

3、按照权利要求1所述的催化剂，其特征在于其中所述的改性剂碱土金属可为Ba，Sr，Ca。

# 说明书

## 一种制氢催化剂及其制备方法

本发明涉及的是一种含镍、稀土和碱土氧化物载在 $Al_2O_3$ 上的负载型催化剂。它适用于但不限于轻油蒸汽加压转化制氢过程。本发明主要涉及该类催化剂的新型制备方法——层控共浸覆盖法。

轻油蒸汽加压转化制氢催化剂应具有优越的抗碳性、高的活性、低温还原性、高强度和高的水热稳定性。其中低温还原性是低温活性的保证，而低温活性不仅仅是活性，而且是优越的抗结炭性的重要因素，因为低温活性如果不够，高级烃将窜到高温区发生热裂解而生炭。国内外轻油转化催化剂的研究专利虽已有多种，但是能在工业上大规模使用的只有两类：粘结型的英国ICI46-1 46-4催化剂和烧结型的丹麦RKNR催化剂。ICI46-1主要是靠钾（成钾霞石形态）的作用抗结炭，但钾易挥发和流失，给后序设备带来污染和腐蚀问题，同时催化剂活性也降低，尤其是降低了低温活性，不能在低 $H_2O/C$ 比下使用，导致能耗较大。又如ICI46-1催化剂靠加钡酸钙水泥形成骨架，但这种骨架在水热加压条件下强度衰减。RKNR催化剂是靠高分散的镍和 $MgO$ 抗结炭，虽低温活性高，但易水合抗炭性较差。

不论是烧结型或粘结型催化剂都有多种组分同时沉淀的特点。但应处在表面几层起作用的组分却极分散在催化剂的整个体相中。另外这种传统方法对某成份应处在哪个层次不能控制，这些或增加组分间相互干扰的机会或限制一种组份的作用或增加了催化剂的成本。

至今仍没有一种以 $\gamma-Al_2O_3$ 为载体的轻油转化制氢工业催化剂。这主要是因为 $Al_2O_3$ 曾被认为抗炭性最差的载体，本发采用了高热稳定的 $\alpha-Al_2O_3$ 为载体。

发明的目的是研制一种高抗结碳性和低温还原性突出、高机械强度、高水热稳定性，在低水碳比（ $H_2O/C=3.0$ ）条件下能正常运转的制氢催化剂。

本发明采用改性 $\alpha-Al_2O_3$ 为载体以控制层序、层量分布和增加层间互相作用的共浸覆盖法制备催化剂。所制备的催化剂形状为拉西环状，其活性组份为Ni，改性剂为稀土金属、碱土金属。元素组成如下：（按重量计）

Ni 9~11%  
稀土金属 1.0~1.4%  
碱土金属 0.5~0.7%

本发明通过下述步骤制备:

(A) 载体制备:

以 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为母料,磨成 $<220$ 目占90%的细粉,混适量的粘结剂,造孔剂,混合量为 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /粘结剂/造孔剂为98份/1~2份/4~8份,混合均匀后压制成型,然后控温焙烧。150℃恒温2小时,去除吸附水,300℃时恒温2小时,硝酸盐分解,800℃时,恒温2小时,活性铝相变,1200℃时恒温2小时,控制 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的相变速率,1400℃最终烧结4小时,得到载体。

粘结剂可为硝酸铝溶液,晶体硝酸铝,偏铝酸,硝酸,最好为硝酸铝溶液。

造孔剂可为石墨,木质素,醋酸纤维素,聚乙二醇、硝酸盐或其混合物,最好为木质纤维素和石墨复合物

(B) 催化剂制备

(a) 第一次共浸:将载体浸渍在 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和稀土金属硝酸盐水溶液和碱土金属的硝酸盐水溶液中,其硝酸盐的水溶液的浓度组成分别为2~1N, 1~3N, 0.3~0.8N浸渍液用量为120~150ml/100g载体,在室温下浸10~24小时,达平衡后弃去液体,在100~120℃下烘1.5~2小时,再在600~700℃下,焙烧2~4小时,得到固体物(2)。

(b) 第二次共浸:将固体物(2)浸渍于 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和稀土金属硝酸盐水溶液和碱土金属硝酸盐水溶液中,其硝酸盐的水溶液浓度分别为8~8.5%, 2~3.5N, 2~3.5N,浸渍液用量为120~150ml/100g载体,在室温下,浸渍10~24小时,达平衡后弃去液体在100~120℃下烘1.5~2.0小时再在600~700℃下焙烧2~4小时,得到固体物(3)第二次共浸是在浸上活性组份的同时,层量引入稳定剂和隔离剂,以生成尖晶石结构的 $\text{BaAl}_2\text{O}_4$   $\text{LaAlO}_3$ 为提高催化剂的抗积炭,稳定性,活性稳定性和水热稳定性。

(C) 第三次共浸: 将固体物(3), 浸入由Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 稀土金属, 碱土金属的硝酸盐水溶液中其浓度分别为8~8.5N, 2~3.5N, 2~3.5N浸渍液用量为120~150ml/100g载体, 在100~120℃下烘1.5~2.5小时, 再在600~700℃下焙烧2~4小时。第三次共浸作用基本与第二次共浸作用相同, 只是为了达到所需引入的各组分层量的要求, 同时引入复合稀土(如La/Ce)原子比控制在2~3之间)以进一步提高Ni的分散度, 提高催化剂的抗炭性和活性。

α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体经三次浸渍就达到所需各元素的层量分布要求, 得到催化剂。

稀土金属可以采用La, Ce, Nd或它们的混合稀土金属。

碱土金属可以采用Ba, Sr, Ca。

本发明以具有高强度、高水热稳定性的陶瓷材料α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体, 外加阳离子作为载体表面的改性剂, 将改性剂和镍的硝酸盐溶液以控制层序、层量的共覆盖方式浸渍到Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体表面, 本发明包括三方面的控制: 组分的层序控制, 层量分布控制和层间元素相互作用的控制。意在使各组分元素处于其应起作用的层位, 且在该层位的量能达到一定范围使层间有较强的相互作用。

本发明催化剂有以下特点:

1. 镍含量低, 由于本发明采用稀土改性载体上的共浸法, 可降低镍含量故降低成本。
2. 抗炭性和低温还原性均好, 可适用于较低的水炭比(如H<sub>2</sub>O: C=1)从而节省能耗。
3. 工艺简单, 采用一般设备, 三废可按常规处理。
4. 强度较高, 稳定性较好, 运转中损耗少。

为了更好的说明本发明, 举下列实施例, 但是, 本发明的范围并不仅仅局限于此

实施例1:

载体制备:

采用 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷性粉末料（张店瓷501厂生产，纯度99.5%）在球磨机研磨。磨至90%以上通过220目。将100份重的符合粒度要求的 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，加入2份重的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ，5份重的木质纤维素和3份重的石墨，研磨混合均匀，并加入13ml水达到合适干湿度压环成型（拉西环状）第一次成型后再压碎进行第二次成型，然后进行焙烧。其温度进行分段控制例如150℃，2小时，300℃，2小时，800℃，2小时，1200℃，2小时，1420℃，4小时。制得载体(1)。

按上述方法制得的载体强度高，水热稳定性优异，孔分布合理，性能如下：

侧压线强度：40kg/cm<sup>2</sup> 吸水率21% (wt)

比表面 11.5m<sup>2</sup>/g 孔体积0.24ml/g

平均孔直径 0.205  $\mu$ m

孔径分布

孔径范围 (Å)	730-820	820-1010	1010-1240	1240-1026	1026-511
百分率 (%)	65.48	13.81	23.11	24.81	
	51-102	102-124	124-1026	1026-511	
	65.48	13.81	23.11	24.81	

700A 比表面11.5m<sup>2</sup>/g 100A<sup>2</sup> 比表面11.5m<sup>2</sup>/g 达到粗孔和高强的性能对提高催化剂的抗炭性能提供了有利条件。

将40克载体(1)浸渍在由4N  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  7.7ml + 3N  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  3.2ml + 0.62N  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  2.75ml组成，在室温下浸渍10小时，达平衡状态并去液体。在110℃干燥1.5~2小时，再在马弗炉中焙烧2.5小时，制得固体物(2)。再进行第二次浸渍，第二次浸渍液组成为8N  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  42.5ml + 3N  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  8.3ml + 固体 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  21.3g固体物(2)浸渍在第二次浸渍液中10小时，取出后在110℃干燥1.5~2小时，在700℃下焙烧2.5小时，第三次浸渍的方法和浸渍液组成与第二次完全相同，通过这三次浸渍即按层控共浸覆盖法制得催化剂。

## 实施例2

载体制备与实施例1相同

前两次浸渍与实施例1也完全相同，第三次浸渍采用复配稀土，第三次浸渍液的组成为 $8\text{NNi}(\text{NO}_3)$  42.5ml+ $3\text{N La}(\text{NO}_3)$  5.07ml+ $3\text{N Ce}(\text{NO}_3)$  6.76ml+固体 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  1.3g。浸渍时间、温度和干燥时间温度均与第二次浸渍完全相同。

### 实施例3:

载体制备与实施例1相同

前两次浸渍与实施例1也相同。第三次共浸采用 $3\text{N Nd}(\text{NO}_3)$  6.76ml代替实施2中的 $3\text{N Ce}(\text{NO}_3)$  6.76ml所制得催化剂的抗结炭性能和低温活性良好。

实施例2制得的催化剂性能稍优于实施例1。将实施例2制得的催化剂在加压转化实验装置上进行100小时的小试运转。采用干点 $207.5^\circ\text{C}$ 的轻油原料，反应入口温度为 $450^\circ\text{C}$ ，水碳比为3.5，碳空速 $6.923\text{hr}^{-1}$ ，压力为 $30\text{kg}\cdot\text{cm}^2$ 的苛刻条件下运转其主要性能如下。

1、抗结炭性能好 将反应床层自上而下等重量分六段前四段催化剂含碳量分别为1.21%、1.01%、0.81%、0.71%第六段的含碳量接近0。

2、催化剂起始还原温度为 $450^\circ\text{C}$ ，大部分还原在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 在 $500^\circ\text{C}$ 前可还原84.5%。

3、催化剂在 $700^\circ\text{C}$   $\text{H}_2/\text{O}_2 = 1/2$   $\text{H}_2/\text{O} = 4/1$ 条件下活性为 $19.8\text{mmol}\cdot\text{H}_2/\text{min}\cdot\text{kg}\cdot\text{cat}$ ，二段和六段的活性分别为3.24和6.66 $\text{mmol}\cdot\text{H}_2/\text{min}\cdot\text{kg}\cdot\text{cat}$ ，转化率接近于100%检测不出 $\text{C}_2$ 以上的组分。反应的选择性平均为98%。

4、催化剂经100小时运转后，强度为10~20倍，100小时的催化剂样品仍保留高的强度。

5、该催化剂元素组成： $\text{Ni} 9\sim 11\%$   $\text{La} 0.3\sim 1.0\%$   $\text{Ba} 0.5\sim 0.6\%$   $\text{Nd} 0.2\%$ 。

[File 351] Derwent WPI 1963-2006/UD=200648

(c) 2006 The Thomson Corporation. All rights reserved.

*\*File 351: DWPI has been enhanced to extend content and functionality of the database. For more info, visit <http://www.dialog.com/dwpi/>.*

1/69,IM/1 Links

Derwent WPI

(c) 2006 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0006092835

WPI Acc no: 1992-332426/

XRAM Acc no: C1992-147794

**Stable catalyst for hydrogen@ generation - comprises alpha-alumina modified with nickel nitrate by dipping**

Patent Assignee: CHINA PETRO CHEM CORP (CHPE-N)

Inventor: CHEN T; PAN H; ZHOU S

Patent Family: 2 patents, 1 countries

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
CN 1058546	A	19920212	CN 1990106564	A	19900803	199241	B
CN 1026070	C	19941005	CN 1990106564	A	19900803	199540	E

Priority Applications (no., kind, date): CN 1990106564 A 19900803

Title Terms/Index Terms/Additional Words: STABILISED; CATALYST; HYDROGEN; GENERATE; COMPRISE; ALPHA; ALUMINA; MODIFIED; NICKEL; NITRATE; DIP

#### Class Codes

##### International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
B01J-023/78			Main		"Version 7"
B01J-037/00; C01B-003/26			Secondary		"Version 7"

File Segment: CPI

DWPI Class: E36; J04

Manual Codes (CPI/A-N): E31-A02; E34-C01; E35-W; J04-E04; N01-C02; N02-C; N06-E

#### China

**Publication No. CN 1026070 C (Update 199540 E)**

**Publication Date: 19941005**

**Assignee: CHINA PETRO CHEM CORP; CN (CHPE-N)**

**Inventor: CHEN T**



PAN H  
ZHOU S

Language: ZH

Application: CN 1990106564 A 19900803 (Local application)

Original IPC: B01J-23/78(A) B01J-37/00(B) C01B-3/26(B)

Current IPC: B01J-23/78(A) B01J-37/00(B) C01B-3/26(B)

Publication No. CN 1058546 A (Update 199241 B)

Publication Date: 19920212

Assignee: CHINA PETRO CHEM CORP; CN (CHPE-N)

Inventor: CHEN T

PAN H  
ZHOU S

Language: ZH

Application: CN 1990106564 A 19900803 (Local application)

Original IPC: B01J-23/78(A) B01J-37/00(B) C01B-3/26(B)

Current IPC: B01J-23/78(A) B01J-37/00(B) C01B-3/26(B)

**CN1058546A: CATALYST FOR HYDROGEN GENERATION AND PRODUCTION  
PROCESS THEREOF**

Derwent Stable catalyst for hydrogen generation - comprises alpha-alumina

Title: modified with nickel nitrate by dipping NoAbstract (Derwent Record)

Country: CN China

Kind: A Unexamined APPLIC. open to Public inspection<sup>1</sup>

High  
Resolution

Inventor: CHEN TINGRUI; China  
PAN HUIFANG; China  
ZHOU SHIXIN; China  
ET AL.; China

Assignee: CHINA PETRO-CHEMICAL CORP. China  
News, Profiles, Stocks and More about this company

Published: 1992-02-12 / 1990-08-03

Filed

Application: CN19909090106564

Number

IPC Code: Advanced: B01J 23/78; B01J 37/00; C01B 3/26;

Core: B01J 23/76; C01B 3/00; more...

IPC-7: B01J 23/78; B01J 37/00; C01B 3/26;

ECLA Code: None

Priority: 1990-08-03 CN19909090106564

**Number****Abstract**

A high-strength ceramic material, alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with high stability to hot water is used as carrier and additional cation as modifier on carrier surface. The modifier and the nitrate solution of Ni are dipped onto the surface of carrier in a co-dipping overlay mode in which layer-order and layer-quantity may be controlled so as to position each component at its proper active layer. The invention features excellent carbon resistance, outstanding low-temp reduction performance, and high strength and activity.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**